

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

IB 540 @ W/ 210502

REMISE DES PIÈCES

Réservé à l'INPI

DATE

LIEU

16 DEC 2003
38 INPI GRENOBLE

N° D'ENREGISTREMENT

0314730

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

16-12-2003

PAR L'INPI

 Vos références pour ce dossier
 (facultatif)

PA1844FR

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
 À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

 Cabinet Hecké
 World Trade Center - Europole
 5, place Robert Schuman
 BP 1537
 38025 Grenoble Cedex 1

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie
2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

Demande de certificat d'utilité

Demande divisionnaire

Demande de brevet initiale

ou demande de certificat d'utilité initiale

Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale☒☐☐

N°

Date

N°

Date

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Pile à combustible alcaline insensible à la carbonatation.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)
☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom

ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

ou

siège

Rue

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

Commissariat à l'Energie Atomique

Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et industriel

31- 33 rue de la Fédération

75752 Paris

française

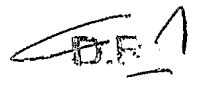
N° de télécopie (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 16 DEC 2003 LIEU 38 INPI GRENOBLE N° D'ENREGISTREMENT 0314730 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI PA1844FR DB 540 W / 210502	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom Hecké Prénom Gérard Cabinet ou Société Cabinet Hecké (S.A.) N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue World Trade Center - Europole Code postal et ville 5, place Robert Schuman - BP 1537 Pays France N° de téléphone (facultatif) 04 76 84 95 45 N° de télécopie (facultatif) 04 76 84 95 48 Adresse électronique (facultatif) hecke@dial.oleane.com		Jouvray Marie-Andrée	
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Gérard Hecké CPI 95-1201 Marie-Andrée Jouvray CPI 01-0410		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

Pile à combustible alcaline insensible à la carbonatation.

Domaine technique de l'invention

5

L'invention concerne une pile à combustible alcaline comprenant un empilement solide constitué d'une première électrode, d'une membrane solide conductrice d'ions hydroxydes et d'une seconde électrode, chaque électrode comportant une couche active en contact avec la membrane solide.

10

État de la technique

15

Les piles à combustible alcalines connues, aussi appelées AFC ("Alkaline Fuel Cell"), sont généralement constituées de deux électrodes et d'un électrolyte échangeur d'ions hydroxydes, le plus souvent sous forme liquide. Elles sont particulièrement intéressantes car elles présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux piles à combustible échangeuses de protons également appelées piles de type PEMFC ("Proton Exchanged Membrane Fuel Cell"). Ainsi, la cinétique de réduction de l'oxygène est plus élevée pour des piles de type AFC que pour des piles de type PEMFC et, contrairement aux piles de type PEMFC, il est possible d'utiliser des catalyseurs en matériau non-noble pour les électrodes d'une pile de type AFC. De plus, l'électrolyte liquide alcalin est un meilleur conducteur ionique que les membranes échangeuses de protons et les piles de type AFC présentent des densités d'énergie volumique et

20

25

massique accessible plus élevées que les piles de type PEMFC.

Cependant, en fonctionnant avec de l'air, les performances des piles de type AFC sont généralement réduites par un phénomène de carbonatation de l'électrolyte liquide dû au dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'air. En effet, lors du fonctionnement de la pile de type AFC, du CO_2 se dissout dans l'électrolyte liquide alcalin, ce qui entraîne la formation et la précipitation de carbonate de potassium. Ce phénomène entraîne une réduction de la valeur de pH de l'électrolyte alcalin, une diminution de la cinétique des réactions électrochimiques au niveau des électrodes et une altération des performances des électrodes. De plus, les piles de type AFC à électrolyte liquide nécessitent généralement un système de gestion de l'électrolyte liquide corrosif qui peut s'avérer être complexe et encombrant. Il est, enfin, très difficile d'employer des combustibles liquides avec les piles de type AFC car de tels combustibles ont tendance à diffuser à travers l'électrolyte liquide.

Pour remédier à ces inconvénients majeurs, il a été proposé d'exploiter l'affinité de certaines membranes polymères pour les liquides alcalins telles que la potasse ou la soude, de manière à constituer un gel alcalin solide destiné à remplacer l'électrolyte liquide des piles de type AFC. La présence d'une phase liquide au sein de ce gel favorise, en effet, la formation de zones de point triple.

On entend par zone de point triple, une zone dans la pile à combustible alcaline permettant, à la fois, une conduction électronique, une conduction ionique et une réaction catalytique. Ainsi, Z. Ogumi et al. dans l'article "Preliminary Study on Direct Alcohol Fuel Cells Employing Anion Exchange Membrane" (Electrochemistry, Technical Paper, N°12, pages 980 à 983, 2002) proposent d'utiliser, dans une pile à combustible alcaline fonctionnant avec de l'alcool, une membrane échangeuse d'ions hydroxydes composée d'une chaîne de structure polyoléfine sur laquelle sont liés des groupes "ammonium quaternaire". La membrane échangeuse d'ions hydroxydes est imprégnée d'un électrolyte liquide comportant de l'éthylène glycol et du méthanol dissous dans une solution

aqueuse comportant 1 mol.dm^{-3} de potasse de manière à former des zones de point triple au niveau des électrodes constituées par du carbone et du platine. La présence d'un électrolyte sous forme liquide induit, cependant, un phénomène de carbonatation.

5

10

15

E. Agel et al. ont tenté, dans l'article "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells" (Journal of Power Sources, 101 (2001) 267-274), d'utiliser des membranes conductrices anioniques polymères sans ajout d'un électrolyte liquide alcalin. La conduction ionique est obtenue par réticulation du polymère à l'aide d'un agent de quaternisation. Cependant, malgré la bonne stabilité chimique et thermique d'une telle membrane, elle présente une faible conduction ionique sans ajout d'un électrolyte liquide alcalin. Il est, alors, nécessaire d'ajouter un liquide alcalin aux interfaces entre les électrodes et la membrane pour favoriser l'apparition de zones de point triple, le liquide alcalin impliquant alors un phénomène de carbonatation dans la pile à combustible alcaline, ce qui diminue alors les performances de ladite pile.

Objet de l'invention

20

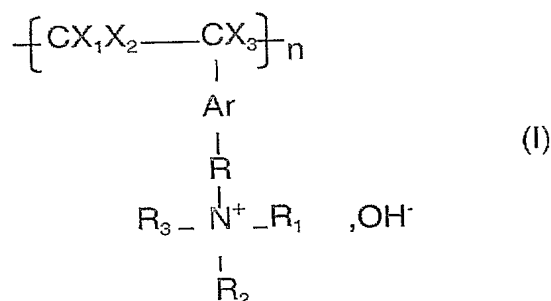
L'invention a pour but de réaliser une pile à combustible alcaline insensible au phénomène de carbonatation lors d'un fonctionnement avec de l'air, tout en présentant de bonnes performances et, plus particulièrement, une conduction ionique élevée.

25

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le matériau constituant la couche active de chaque électrode comporte au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes, l'élément conducteur d'ions hydroxydes étant un polymère à motif

styrénique comportant une fonction ammonium quaternaire, un ion hydroxyde OH^- étant associé à chaque fonction ammonium quaternaire.

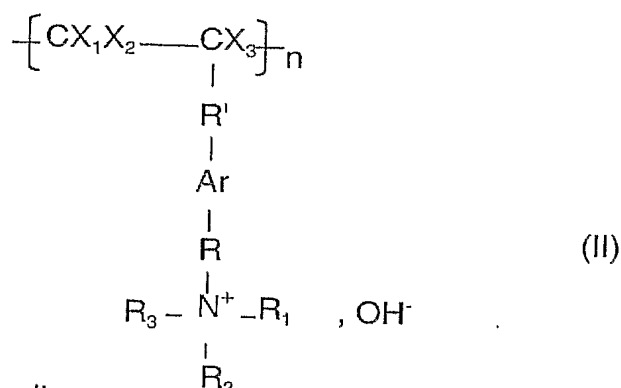
Selon un développement de l'invention, l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère ayant la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor,
- X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
- R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ et $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$, avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ de R étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles identiques ou distincts,
- et n est un nombre entier.

Selon un autre développement de l'invention, l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère de formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène; le chlore et le fluor,
- X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
- R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ ou $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$ avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
- R' est choisi parmi le groupe comprenant l'oxygène, le groupement $-\text{O}-\text{CF}_2$, et $-(\text{CF}_2)_{n2}-$ avec $n2$ compris entre 1 et 10,
- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles identiques ou distincts;
- n est un nombre entier.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

Les figures 1 et 2 représentent respectivement des vues schématiques en coupe de premier et second modes de réalisation d'une pile à combustible alcaline selon l'invention.

Les figures 3 et 4 représentent le comportement électrochimique d'une pile à combustible alcaline à électrolyte liquide selon l'art antérieur, respectivement

La figure 5 représente l'évolution du comportement électrochimique d'une pile à combustible alcaline selon l'invention dans le temps.

Description de modes particuliers de réalisation.

Comme représentée à la figure 1, une pile à combustible alcaline 1 selon l'invention comprend au moins un empilement solide constitué d'une première électrode 2, d'une membrane solide 3 conductrice d'ions hydroxydes et d'une seconde électrode 4, des premier et second collecteurs de courant 5 et 6 étant respectivement disposés sur les première et seconde électrodes 2 et 4. Les première et seconde électrodes 2 et 4 comportent respectivement des première et seconde couches actives 2a et 4a en contact avec la membrane solide 3 et éventuellement des première et seconde couches de diffusion 2b et 4b, comme représenté à la figure 2.

La membrane solide 3 conductrice d'ions hydroxydes est choisie parmi tout type de membrane solide connue pour être apte à conduire des ions hydroxydes. Elle a, de préférence, une conductivité ionique supérieure ou égale à 0,005 S/cm. Les collecteurs de courant sont constitués par tout type de matériau connu dans le domaine des piles à combustible alcalines.

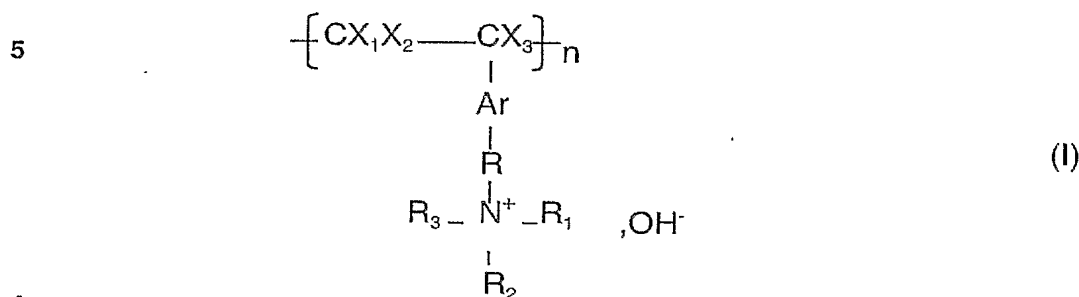
Selon l'invention, les première et seconde couches actives 2a et 4a sont chacune constituées par un matériau comportant au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes. Les couches actives ainsi constituées forment alors des zones de point triple, c'est-à-dire des zones où se produisent à la fois une conduction ionique, une conduction électronique et une réaction catalytique, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un liquide alcalin dans la pile à combustible alcaline.

L'élément conducteur électronique est, de préférence, choisi parmi le groupe comprenant du carbone, du nickel, de l'argent, de l'or et du platine tandis que l'élément catalytique peut être en platine, en argent ou en tout autre type de matériau, de préférence non noble et connu pour agir comme catalyseur des réactions électrochimiques mises en jeu dans une pile de type AFC. Dans des modes particuliers de réalisation, l'élément catalytique peut être formé par l'élément conducteur électronique ou bien il peut être supporté par l'élément catalytique qui est, alors, de préférence, sous forme d'une grille, d'un tissu ou d'une poudre.

L'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active de chaque électrode est un polymère à motif styrénique comportant une fonction ammonium quaternaire. On entend, par polymère à motif styrénique, une chaîne principale carbonée se répétant n fois et comportant au moins deux carbones reliés entre eux par une liaison covalente simple, une chaîne latérale comportant au moins un cycle aromatique étant rattachée à ladite chaîne principale carbonée. De plus, un ion hydroxyde est associé à chaque fonction ammonium quaternaire, de manière à assurer la conduction ionique d'une électrode vers une seconde électrode à travers la membrane solide conductrice d'ions hydroxydes.

- Selon l'invention, les première et seconde couches actives 2a et 4a sont chacune constituées par un matériau comportant au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes. Les couches actives ainsi constituées forment alors des zones de point triple, c'est-à-dire des zones où se produisent à la fois une conduction ionique, une conduction électronique et une réaction catalytique, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un liquide alcalin dans la pile à combustible alcaline.
- 10 L'élément conducteur électronique est, de préférence, choisi parmi le groupe comprenant du carbone, du nickel, de l'argent, de l'or et du platine tandis que l'élément catalytique peut être en platine, en argent ou en tout autre type de matériau, de préférence non noble et connu pour agir comme catalyseur des réactions électrochimiques mises en jeu dans une pile de type AFC. Dans des modes particuliers de réalisation, l'élément catalytique peut être formé par l'élément conducteur électronique ou bien l'élément conducteur électronique est le support de l'élément catalytique et de l'élément conducteur d'ions hydroxydes et il est sous la forme d'un tissu, d'une mousse ou d'une poudre.
- 20 L'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active de chaque électrode est un polymère à motif styrénique comportant une fonction ammonium quaternaire. On entend, par polymère à motif styrénique, une chaîne principale carbonée se répétant n fois et comportant au moins deux carbones reliés entre eux par une liaison covalente simple, une chaîne latérale comportant au moins un cycle aromatique étant rattachée à ladite chaîne principale carbonée. De plus, un ion hydroxyde est associé à chaque fonction ammonium quaternaire, de manière à assurer la conduction ionique d'une électrode vers une seconde électrode à travers la membrane solide conductrice d'ions hydroxydes.
- 25

Selon un mode particulier de réalisation, l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère ayant la formule générale (I) suivante :

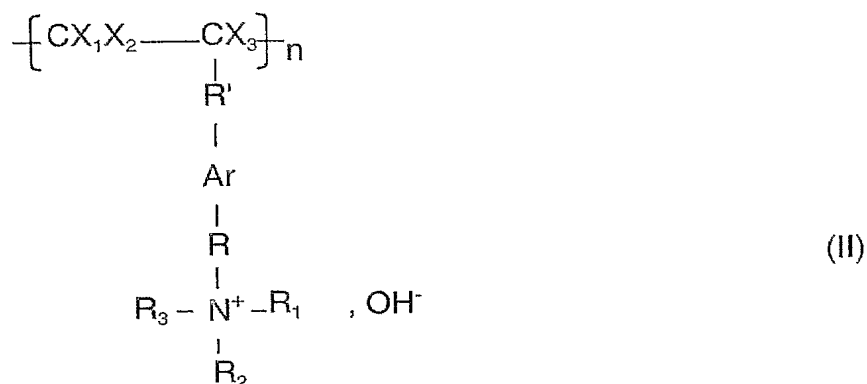


10 dans laquelle :

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor tandis que X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
- 15 - R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ et $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$, avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ de R étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles identiques ou distincts,
- 20 - et n est un nombre entier.

Ainsi, dans chaque motif styrénique de la formule générale (I), la chaîne latérale, rattachée à la chaîne principale carbonée $\text{CX}_1\text{X}_2-\text{CX}_3$ par le cycle aromatique carboné Ar, comporte à son extrémité libre une fonction ammonium quaternaire " $-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ", un groupement R étant disposé entre le cycle aromatique carboné Ar et la fonction ammonium quaternaire.

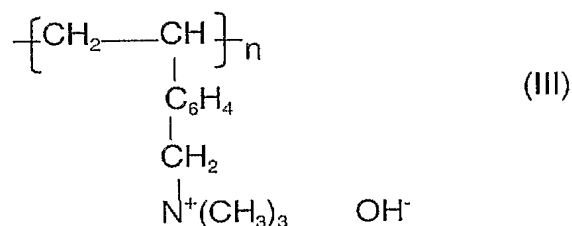
Dans une variante de réalisation, l'élément conducteur d'ions hydroxydes peut également être un polymère ayant la formule générale (II) suivante:



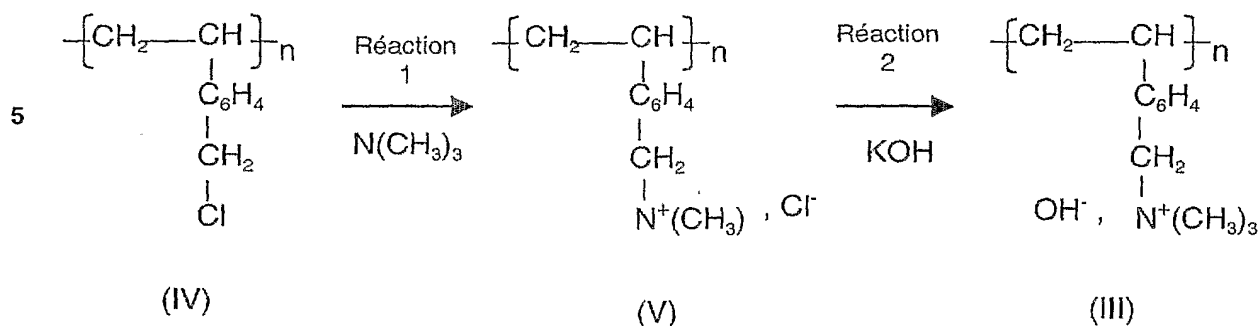
La formule générale (II) ne diffère de la formule générale (I) que par le fait qu'un groupe R' est disposé entre le groupe Ar et la chaîne principale $-(\text{CX}_1\text{X}_2-\text{CX}_3)-$, le groupe R' étant choisi parmi le groupe comprenant l'oxygène, le groupement $-\text{O}-\text{CF}_2$, et $-(\text{CF}_2)_{n2}-$ avec $n2$ compris entre 1 et 10.

La présence de l'élément conducteur d'ions hydroxydes dans la couche active de chaque électrode permet d'obtenir à la fois une conduction ionique, une conduction électronique et un effet catalytique au sein de la pile à combustible, la rendant ainsi insensible au phénomène de carbonatation. De plus, l'élément conducteur d'ions hydroxydes assure la continuité ionique entre la membrane solide et l'élément catalytique de chaque électrode et il permet la diffusion des combustibles vers l'élément catalytique.

A titre d'exemple, l'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active de chaque électrode peut être le polymère de formule semi-développée suivante (III) :



Il est, de préférence, réalisé selon le schéma réactionnel suivant :



Ainsi, lors d'une première réaction (réaction 1), le composé de formule (V) est réalisé à partir de triméthylamine ($\text{N(CH}_3)_3$) et d'un précurseur soluble de formule semi-développée (IV) appelé polyvinylbenzochlorure (PVBC), de manière à remplacer l'atome de chlore du précurseur de formule semi-développée (IV) par la fonction ammonium quaternaire $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ et le contre-ion Cl^- . Le contre-ion Cl^- du composé de formule semi-développée (V) est ensuite remplacé, lors de la réaction 2, par un ion hydroxyde OH^- de manière à former le composé de formule semi-développée (III) constituant l'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active de chaque électrode.

Ainsi, à titre d'exemple, un premier procédé de fabrication de la couche active d'une électrode consiste à imprégner un élément catalytique sous forme solide par une solution comportant le précurseur soluble de formule semi-développée (IV). Durant cette étape, le précurseur de formule (IV) se dépose sur chaque grain de l'élément catalytique, puis l'ensemble réagit avec une triméthylamine pour former le composé de formule semi-développée (V), selon la réaction 1. Le composé de formule semi-développée (V), contenant la fonction ammonium

quaternaire, subit ensuite un traitement dans une base selon la réaction 2, puis dans de l'eau distillée de manière à obtenir le composé de formule (III).

Dans un second procédé de fabrication de la couche active, l'élément catalytique sous forme de grains peut être dispersé dans un solvant. Une étape de mélange permet ensuite de mettre en contact l'élément catalytique et le précurseur soluble de formule (IV). Le précurseur soluble de formule (IV) est tout d'abord mis en solution dans un solvant identique à celui dans lequel a été dispersé l'élément catalytique. Au cours de l'étape de mélange, l'ensemble forme alors une dispersion dans laquelle le précurseur soluble de formule semi-développée (IV) se dépose sur chaque grain de l'élément catalytique. La dispersion est ensuite utilisée pour former la couche active, selon tout type de moyens connus pour réaliser des électrodes de piles à combustible. La couche active ainsi formée est immergée successivement dans une solution basique (réaction 2) et dans de l'eau distillée de manière à former l'élément conducteur d'ions hydroxydes ayant la formule semi-développée (III). Dans une variante de réalisation, la réaction 1 subit par le précurseur de formule (IV) peut être réalisée avant l'étape de mélange, de sorte que l'élément catalytique soit mis directement en contact avec le composé de formule (V).

Ainsi, la présence au sein de la couche active des électrodes d'un tel élément conducteur d'ions hydroxydes et d'une membrane solide échangeuse d'ions hydroxydes permet d'obtenir un ensemble électrode-membrane-électrode solide performant, sans ajout de liquide alcalin, évitant ainsi le phénomène de carbonatation. Ceci permet de réaliser une pile à combustible alcaline présentant de bonnes performances tout en étant insensible au phénomène de carbonatation lors d'un fonctionnement avec de l'air.

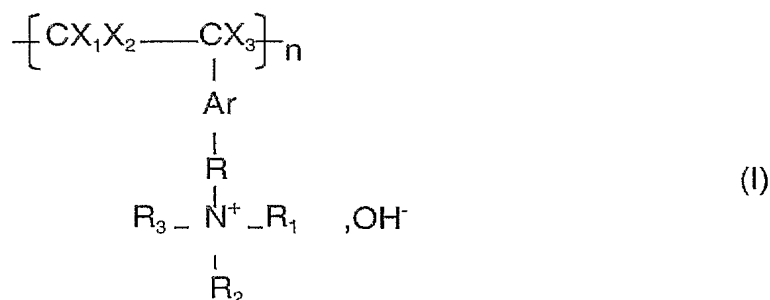
En effet, comme représenté aux figures 3 à 5, les performances électrochimiques d'une pile à combustible alcaline à électrolyte liquide selon l'art antérieur (figures 3 et 4), ont été comparées à celles d'une pile à combustible alcaline selon l'invention (figure 5). Les performances électrochimiques de chaque pile sont représentées par les courbes "A" et "B" représentant respectivement l'évolution de la tension E en fonction de l'intensité I et l'évolution de la puissance P en fonction de l'intensité I.

Ainsi, les courbes A1 et A2 de la pile à combustible alcaline selon l'art antérieur représentent l'évolution de la puissance électrochimique de la pile en fonction de l'intensité, respectivement lors de la mise en route de la pile et après 48 heures de fonctionnement. Les deux courbes A1 et A2 montrent que la puissance maximale obtenue passe de 50 mW/cm² à environ 2mW/cm² après 48 heures de fonctionnement, ce qui indique la présence d'une carbonatation de l'électrolyte alcalin. A la figure 5, l'ensemble des courbes A3 à Ai représente chacune la puissance en fonction de l'intensité pour différentes durées de fonctionnement de la pile à combustible alcaline (Est-ce exact?). Les courbes A3 à A1 montrent que la puissance maximale de la pile à combustible alcaline selon l'invention reste stable dans le temps. La pile selon l'invention ne subit donc pas de phénomène de carbonatation au cours de son fonctionnement, contrairement à la pile à combustible alcaline selon l'art antérieur.

Revendications

1. Pile à combustible alcaline comprenant un empilement solide constitué d'une première électrode (2), d'une membrane solide (3) conductrice d'ions hydroxydes et d'une seconde électrode (4), chaque électrode (2, 4) comportant une couche active (2a, 4a) en contact avec la membrane solide (3), pile (1) caractérisée en ce que le matériau constituant la couche active (2a, 4a) de chaque électrode (2a, 4) comporte au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes, l'élément conducteur d'ions hydroxydes étant un polymère à motif styrénique comportant une fonction ammonium quaternaire, un ion hydroxyde OH^- étant associé à chaque fonction ammonium quaternaire.

2. Pile selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère ayant la formule générale (I) suivante :

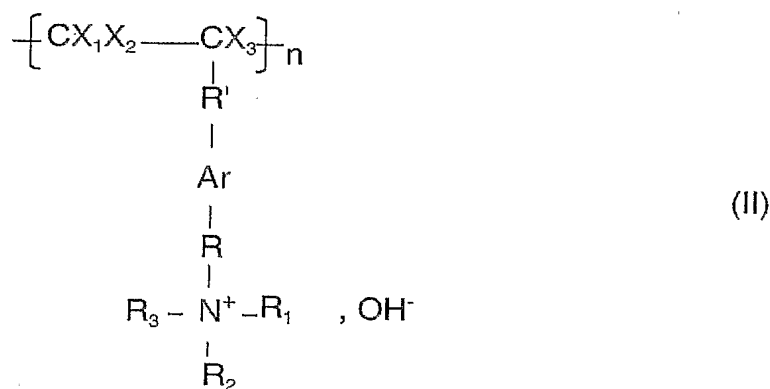


dans laquelle :

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor,
- X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,

- R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ et $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$, avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ de R étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles identiques ou distincts,
- et n est un nombre entier.

3. Pile selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère de formule générale (II) suivante :



dans laquelle:

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor,
- X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
- R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ ou $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$ avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
- R' est choisi parmi le groupe comprenant l'oxygène, le groupement $-\text{O}-\text{CF}_2$, et $-(\text{CF}_2)_{n2}-$ avec $n2$ compris entre 1 et 10,

- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles identiques ou distincts,

- n est un nombre entier.

5 4. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'élément conducteur électronique est choisi parmi le groupe comprenant du carbone, du nickel, de l'argent, de l'or et du platine.

10 5. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'élément catalytique est choisi parmi le platine et l'argent.

6. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'élément catalytique est formé par l'élément conducteur électronique.

15 7. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'élément conducteur électronique étant le support de l'élément catalytique et de l'élément conducteur d'ions hydroxydes, il est sous la forme d'un tissu, d'une mousse ou d'une poudre.

20 8. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la conductivité ionique de la membrane solide (3) conductrice d'ions hydroxydes est supérieure ou égale à 0,005 S/cm.

25 9. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que chaque électrode (2, 4) comporte une couche de diffusion (2b, 4b) de sorte que la couche active (2a, 4a) soit disposée entre la couche de diffusion (2a, 4b) et la membrane solide (3).

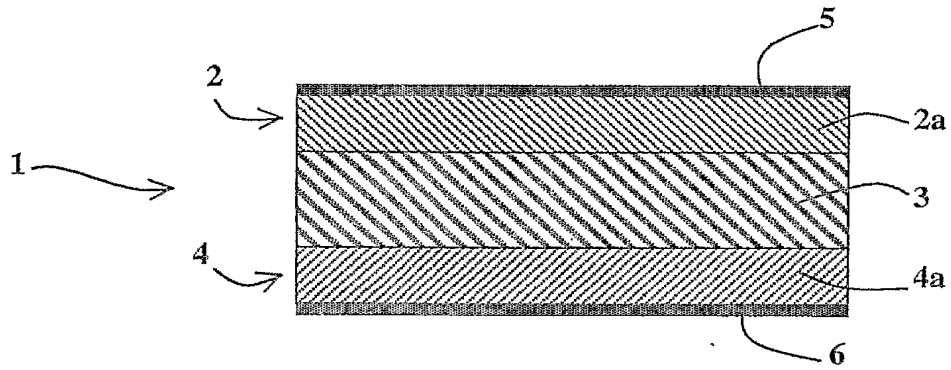


Fig. 1

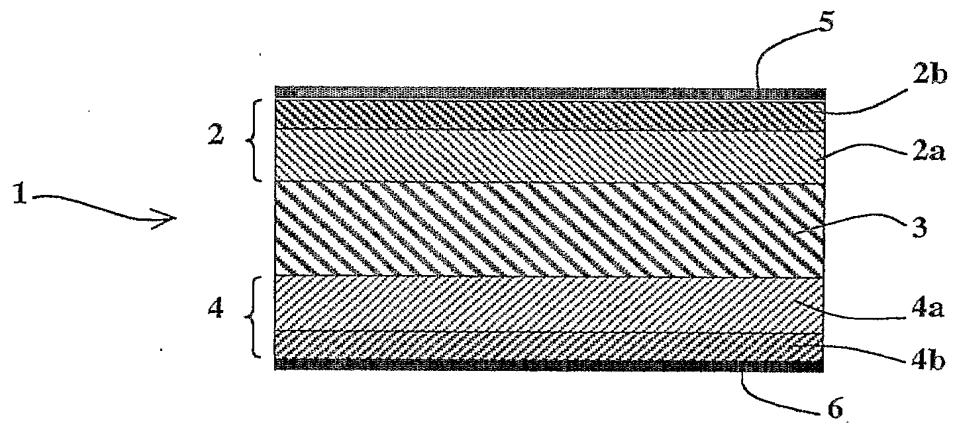


Fig. 2

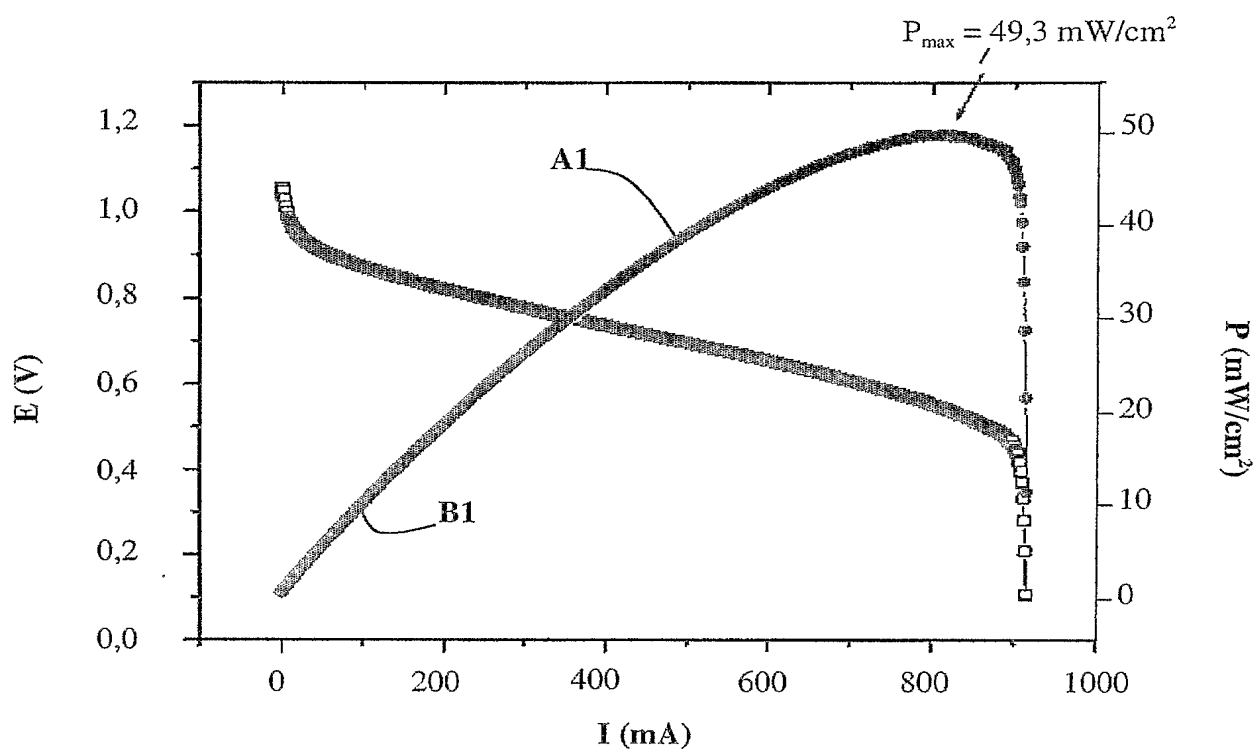


Fig. 3 (Art antérieur)

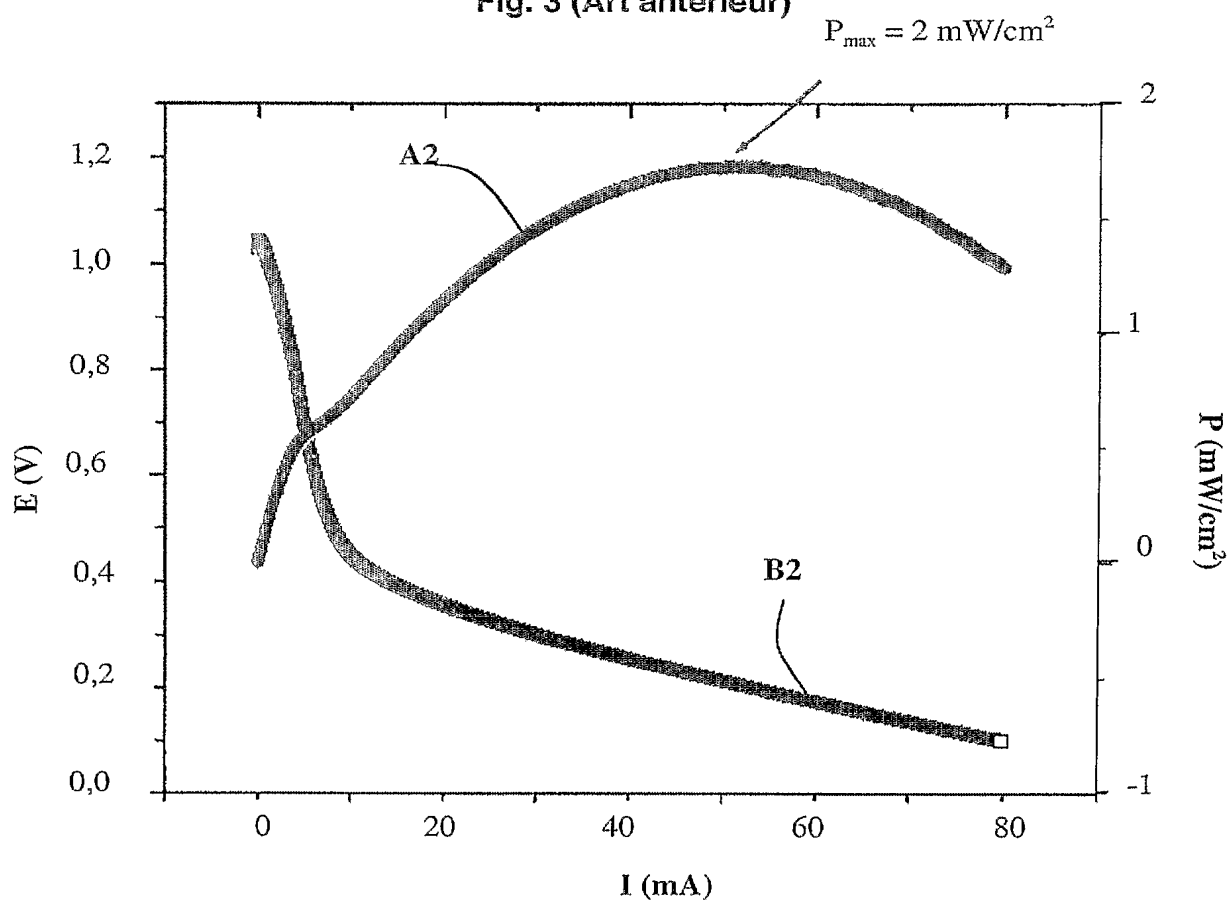


Fig. 4 (Art antérieur)

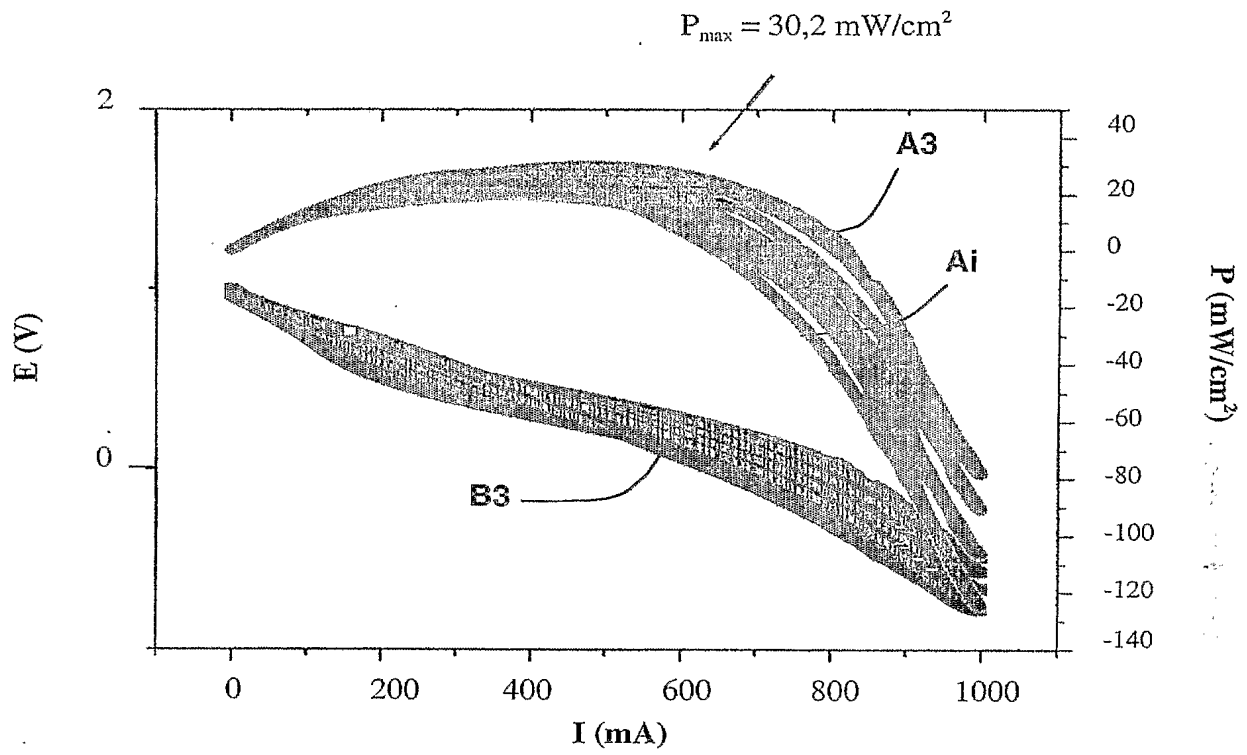


Fig. 5

reçue le 28/01/04



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1/ 2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (<i>facultatif</i>)		PA1844FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 147 30
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Pile à combustible alcaline insensible à la carbonatation.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
Commissariat à l'Energie Atomique		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		Marsacq
Prénoms		Didier
Adresse	Rue	12, rue Jean Prévost
	Code postal et ville	38000 Grenoble
Société d'appartenance (<i>facultatif</i>)		
2 Nom		Roux
Prénoms		Christel
Adresse	Rue	La Terrasse
	Code postal et ville	38210 Saint-Quentin-sur-Isère
Société d'appartenance (<i>facultatif</i>)		
3 Nom		Perrin
Prénoms		Max
Adresse	Rue	22, Allée du Montpertuis
	Code postal et ville	38120 Le Fontanil Cornillon
Société d'appartenance (<i>facultatif</i>)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S)		
DU (DES) DEMANDEUR(S)		Gérard Hecké
OU DU MANDATAIRE		Marie-Andrée Jouvray
(Nom et qualité du signataire)		CPI 95-1201 CPI 01-0410

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2/ 2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PA1844FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 14730
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
<p>Pile à combustible alcaline insensible à la carbonatation.</p>		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
Commissariat à l'Energie Atomique		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	Bruneau
	Prénoms	John A.
Adresse	Rue	14 Avenue Beau-Séjour
	Code postal et ville	1180 Uccle Belgique
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
		Gérard Hecké CPI 95-1201
		Marie-Andrée Jouvray CPI 01-0410

PCT/FR2004/003092

